

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



REC'D 23 OCT 2003

WIPO

PCT

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 27 september 2002 onder nummer 1021547,
ten name van:

STICHTING ENERGIEONDERZOEK CENTRUM NEDERLAND

te Petten

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Elektrode gedragen brandstofcel",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Rijswijk, 14 oktober 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

Mw. M.M. Enhus

1021547

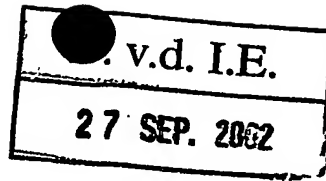
B. 12

27 SEP. 2002

Uittreksel

5 Kathode gedragen brandstofcel waarbij de kathodedrager een poreus deel uit een legering met ijzer en chroom en meer in het bijzonder roestvast staal omvat. De anode heedft een dikte van 1-50 μm en bestaat bij voorkeur uit nikkel/nikkeloxide. De kathode bestaat bij voorkeur uit LSM materiaal.

1021547
1



Elektrode gedragen brandstofcel

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een elektrodezijdig gedragen brandstofcel omvattende een anode, elektrolyt en kathode, waarbij de elektrodedrager
5 een poreus deel uit een legering met ijzer en chroom omvat. Een dergelijke brandstofcel is bekend uit Fuel Cells Bulletin NO. 21 bladzijde 7 Schiller c.s. "Development of vacuum plasma sprayed thin-film SOFC for reduced operating temperature". Daarin wordt een anode gedragen brandstofcel beschreven waarbij de anodedrager uit een ijzer en chroom materiaal bestaat zoals roestvast staal of op
10 chroom gebaseerde legeringen zoals verkrijgbaar bij de firma Plansee in Oostenrijk.

Een dergelijke elektrochemische cel is in het bijzonder een vaste stof brandstofcel (SOFC). Met behulp van plasma spuittechnieken wordt op een metallische drager een anodelaag aangebracht gevolgd door elektrolyt en kathode.

Gebleken is dat een dergelijke brandstofcel niet volledig bevredigend is. De
15 omstandigheden waartegen de stalen anodedrager aan de anodezijde bestand moet zijn, zijn heel divers. Het moet een hittebestendig staal zijn onder reducerende condities, met verschillende zuurstof partiaal druk aan anode inlaat en uitlaat en aanwezigheid van water in de voeding of als reactieprodukt. Daarbij zal bij bijvoorbeeld uitval van de anodebrandstof toevoer de zuurstof partiaal druk sterk veranderen in korte tijd. Dit alles
20 bij een hoge (bedrijfs)temperatuur. Hierdoor worden met betrekking tot oxidatie aan de gebruikte drager andere eisen gesteld dan aan staalsoorten in een "normaal" milieu van lucht.

Bovendien geeft het gebruik van een anodezijdig uitgevoerde poreuze drager het risico van gasdistributie limiteringen. Dit vermindert de prestatie van de cel. Immers,
25 als de reactanten niet voldoende worden afgevoerd en de reactieprodukten niet voldoende worden aangevoerd van het actieve anodeoppervlak, zal aan de anode de brandstof utilisatie hoger lijken dan in werkelijkheid het geval is. Dit heeft twee negatieve effecten. Ten eerste wordt door de lagere brandstof druk aan het anode oppervlak de reactiesnelheid van de brandstof negatief beïnvloed. Ten tweede kan de
30 hogere zuurstofpotentiaal boven de anode oxidatie en degradatie van het anode materiaal bewerkstelligen. Indien door oxidatie de poriën van de stalen drager langzaam dichtgroeien met metaaloxide, kunnen ook tijdens bedrijf van de cel deze gasdistributie problemen ontstaan.

Bij het gebruik van verschillende metaallegeringen bestaat het gevaar dat bij de aanwezigheid van (sporen) nikkel daarin bij toepassing van methaan als anodegas koolstof gevormd wordt.

5 Het is het doel van de onderhavige uitvinding in een brandstofcel te voorzien die goedkoop vervaardigd kan worden en de hierboven beschreven nadelen niet heeft. Dit doel wordt bij een hierboven beschreven brandstofcel verwezenlijkt doordat die elektrodetrager een kathodetrager is.

10 In tegenstelling tot hetgeen in het algemeen verondersteld wordt, is het goed mogelijk een kathodetrager uit een metallisch materiaal zoals roestvast staal of een chroomlegering toe te passen. Immers, het milieu dat aanwezig is aan de kathodezijde is bij veel toepassingen lucht en dergelijke metallische legeringen zijn juist ontworpen om in een dergelijke atmosfeer van lucht gebruikt te worden. Lucht zal in principe in overmaat aanwezig zijn in een brandstofcel zodat de verdeling van het gas dat door de poreuze kathodetrager dient te bewegen niet kritisch is in tegenstelling tot de verdeling
15 van het gas aan de anodezijde. Door het toepassen van een kathodetrager is de anode enkel gebonden aan het elektrolyt. Dit heeft als voordeel dat de anode verder ontwikkeld kan worden, zonder restricties qua hechting/reactiviteit met het metalen substraat. De anode kan elk in de stand der techniek bekend materiaal omvatten bij voorkeur nikkel oxide dat tijdens bedrijf omgezet wordt naar poreus nikkel vermengd
20 met een zuurstof geleidend oxide. Voor de kathode die op de kathodetrager aangebracht wordt, kan eveneens elk in de stand der techniek bekend materiaal gebruikt worden zoals LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$).

Door gebruik van de hierboven beschreven metallische drager verbeteren de mechanische eigenschappen van de cel aanzienlijk. Dit geldt in het bijzonder bij
25 inbouwen van de cel. Daardoor zijn mobiele toepassingen mogelijk.

Het elektrolyt heeft bij voorkeur een geringe dikte zoals 5 μm of minder waardoor de brandstofcel op lagere temperatuur kan werken.

De hierboven beschreven brandstofcel kan op enige in de stand der techniek bekende wijze vervaardigd worden. Een goedkope produktiewijze omvat het opbrengen
30 van de kathode op de kathodetrager met een druktechniek zoals zeefdrukken. Het elektrolyt kan vervolgens op enige in de stand der techniek bekende wijze aangebracht worden. Bij voorkeur wordt daarvoor spincoaten gebruikt.

Voor het elektrolyt wordt bij voorkeur een Yttria gestabiliseerd zirkonia gebruikt maar ook andere in de stand der techniek bekende alternatieven zijn mogelijk. Bij voorkeur wordt een sinteractieve deeltjes aan het elektrolyt toegevoegd om de sintertemperatuur zo veel mogelijk te beperken in het bijzonder tot 1000-1200° C.

- 5 Door het gebruik van kleine (< 30 nm) en dus sinteractieve deeltjes kan verzekerd worden dat na het sinteren het elektrolyt gasdicht is. Met een sinterhulpmiddel kan eveneens dichtheid verkregen worden.

Vervolgens wordt de anodelaag aangebracht en vindt het bovengenoemde sinteren plaats. Eventueel kan een currentcollector en gasverdeelinrichting aangebracht worden op het zo verkregen samenstel aan zowel de anode als kathodezijde.

10

Door de aanwezigheid van een kathodedrager, kan de anodedrager achterwege gelaten worden. Daardoor kan aan de anode in een optimale toevoer van anodegas voorzien worden.

De kathodedrager kan een dikte hebben van enkele millimeters zoals 2,5 mm en een roestvast staal materiaal omvatten of een op chroom gebaseerde legering zoals (Cr5Fe1(Y₂O₃)). De laatste legering is verkrijgbaar bij de firma Plansee in Oostenrijk. De kathodedrager dient poreus te zijn voor de toevoer van gassen en bij voorkeur elektrisch geleidend. Deze poreuze drager kan bijvoorbeeld worden verkregen door persen danwel sinteren van geschikte poeders.

15

De hierboven genoemde cel is in principe met eenvoudige middelen te vervaardigen en laat bijzonder veel vrijheid voor wat betreft de keuze van de materialen en structuur van de anode omdat deze niet gekoppeld dient met een eventuele drager.

20

De uitvinding zal hieronder nader aan de hand van een in de tekening afgebeelde uitvoeringsvoorbeeld verduidelijkt worden. Daarbij is in de enige figuur een in het geheel met 1 aangegeven brandstofcel getoond.

25

2 geeft de anode aan en 3 het elektrolyt. Met 4 is de kathode weergegeven. Het geheel wordt gedragen door kathodedrager 5. Niet weergegeven zijn toevoeren/afvoeren voor gas en/of elektriciteit.

Voorbeeld

5 Hoewel de uitvinding hierboven aan de hand van een voorkeursuitvoering beschreven is, zal begrepen worden voor degene bekwaam in de stand der techniek dat vele varianten mogelijk zijn die liggen binnen het bereik van de bijgaande conclusies.

 Zo kunnen voor de verschillende lagen van het bovenstaande afwijkende diktes gekozen worden en kan de samenstelling en de wijze van aanbrengen eveneens wijzigen binnen het bereik van de bijgaande conclusies.

Conclusies

1. Elektrodezijdig gedragen brandstofcel (1) omvattende een anode (2), elektrolyt (3) en kathode (4), waarbij de elektrodedrager een poreus deel uit een legering met ijzer en chroom omvat, met het kenmerk, dat die elektrodedrager een kathodedrager (5) is.
5
2. Brandstofcel volgens conclusie 1, waarbij het elektrolyt een dikte van minder dan 10 μm heeft.
- 10 3. Brandstofcel volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de anode nikkel/nikkeloxide omvat.
4. Brandstofcel volgens een van de voorgaande conclusies, waarbij de kathode LSM materiaal omvat.
15
5. Brandstofcel volgens een van de voorgaande conclusies, ingericht om aan de kathodezijde van lucht te worden voorzien.
6. Brandstofcel volgens een van de voorgaande conclusies waarbij de anode een
20 dikte van minder dan 50 μm heeft.
7. Werkwijze voor het vervaardigen van een elektrode gedragen brandstofcel, omvattende het voorzien in een metallische drager met tenminste ijzer of chroom, het achtereenvolgens daarop aanbrengen van een elektrode, elektrolyt en andere
25 elektroden, met het kenmerk, dat op die metallische drager een kathode aangebracht wordt en het verkregen samenstel gesinterd wordt bij een temperatuur tussen 1000 en 1200°C.
8. Werkwijze volgens conclusie 7, waarbij dat aanbrengen van die kathode een
30 druktechniek omvat.
9. Werkwijze volgens conclusie 7 of 8, waarbij het aanbrengen van het elektrolyt op die kathode spincoaten omvat.

10. Werkwijze volgens een van de conclusies 7-9, waarbij die anode nikkel/nikkeloxide omvat.

- 5 11. Werkwijze volgens een van de conclusies 7-10, waarbij die kathodedrager roestvast staal omvat.

1021547

